平成 25 年度　卒業研究論文

二次付着レスを目的とした一時染毛剤の開発

生命工学技術科

化粧品開発コース　2 班

114‐0016　加藤　拓心

114‐0024　小林　光帆

114‐0024　名越　湧

114‐0048　米原　あみ

目次

1. 序論、目的

近代では年齢、性別、環境関係なくファッションの一環として髪を染めることが主流になっている。
しかし環境に応じてそれらを楽しむことができない人がいるため、1 日だけ使用できる一時染毛剤が話題を呼んでいる。
しかし、一時染毛剤は二次付着、髪が傷む、雨や汗などに弱いなどの欠点がある。
そこで私達はこれらの欠点を改善した一時染毛剤を開発できないかと考えこれを本研究の目的とした。

2. 文献調査

毛髪について[1)]

毛髪はキューティクル（毛表皮）とCMC(細胞膜複合体)を含むキューティクル領域、キューティクル(毛皮質)とCMCを含むコルテックス領域、メデュラ（毛髄質）と呼ばれる3層に分けられる。

毛髪の成分は、大部分（80~90%）がシスチンを14~18%含むケラチンタンパク質からできている。残りがメラニン色素・脂質（CMC）・水分・微量元素からなっている。毛髪中の水分は皮膚と同様重要な役割をもっており、しなやかさ、光沢、風合い、引っ張った際の強度、静電気量などの毛髪の機械的性質や美容上の特性に大きな影響を与えています。

毛髪はカットされるまで、シャンプー、ドライヤーの熱、ブラッシング、パーマ、ヘアカラーなどの美容的処理や、乾燥、紫外線、買い隋、プールのカルキなどの環境的ストレスにさらされ続ける。特に外側を取り巻いているキューティクルはこれらのストレスの影響を直接受けることにより、複合的に累積した損傷を受けることになる。

毛髪は損傷を受けることにより、パサツキが目立ち、ハリ、コシやツヤがなく、ヘアスタイルのまとまりやヘアスタイルのもちの悪さ、赤くなるなどの変色、そして枝毛や切れ毛などの発生などの現象が起こり、毛髪本来の美しさを損なうさまざまな問題が生じてくる。痛んでいる毛髪はキューティクルの先端が欠けていて、部分的な剥離あるいは脱落が一層進んでいる。光が反射するため、ツヤが失われ、なめらかさもなくなる。さらに痛みが進み、かなり痛んだ毛髪では、キューティクルのほとんどが脱落し、内部のコルテックスが露出するようになる。すると枝毛や切れ毛ができやすくなる。

一時染毛剤について[2)]

毛髪の表面に顔料類を固着するというメカニズムによって毛髪を着色するものである。
その時、油脂や水溶性高分子ゲルの粘着性を利用して付着させるが、ポリマーで接着するので、厳密には接着あるいは染毛とは言わない。すなわち、1回の洗髪で落ちる程度の着色堅牢性であり、毛髪を一時的に着色するだけなので、「一時染毛料（Temporary hair color）」、毛髪着色料とも呼ばれている。
付着タイプのヘアカラーの特徴は
1）1回の洗髪で色が落ちる。（一時染毛料）
2）脱色力はないが明色系の着色が可能である。
3）摩擦に弱く、色移りすることがある。（二次付着）
4）皮膚のかぶれ、毛髪の損傷は少ない。

被膜形成剤について [3)]

化粧品には様々な皮膜形成剤が配合されている。パックに使用されるものをはじめとし、ヘアスプレーの皮膜は髪の毛をセットするのに効果があり、シャンプーやリンスの皮膜は使用感を良くし、枝毛コートは毛髪の保護をする。アイライナーやマスカラには耐水性皮膜が使われ汗や涙による化粧くずれを防ぎ、ネイルエナメルには非溶解性の皮膜剤が使用されている。

増粘剤・増粘剤の種類について [4)]

増粘剤または粘稠剤とは、液体の粘性を高めるために混入する添加物の総称である。
増粘剤は、粘度を高め、またゾル・ゲルの安定性を良くする（分離を防止する）ために食品、化粧品、医薬品、その他の工業製品に広く用いられている。食品に添加されているものは増粘安定剤とも呼ばれている。ゲル化のために液体に添加するものもあり、この場合はゲル化剤と呼ばれる。

キサンタンガム [5)]

エコーガムは一般名をキサンタンガムと称する発酵多糖類です。即ち、エコーガムは、微生物キサントモナス・キャンペストリス(Xanthomonas campestris)がブドウ糖などを発酵して、その菌体外に蓄積した多糖類を精製し、粉末にした天然のガム質です。皮膜は太陽熱、乾燥などの厳しい環境 下にあっても、内側の細胞を保護するために極めて安定でなければなりません。エコーガムの優れた安定性はこのような強い保護膜の事実からも容易に説明できます。
エコーガムの特長
1. 粘度が極めて高く、又極端なシュ―ドプラスチック性（擬塑性）を示します。
2. エコーガムは天然ガムの内、最も安定性の優れたガム質です。即ち強力な耐酸、耐塩、耐熱、耐酵素性を有していますので、常に安定した粘度と効能を期待できます。
3. エコーガムはローカストビーンがムやグアーガムと併用しますと相乗作用を示し、ゲル化や著しい粘度増加を生じます。

カーボポール®ULTREZ21 ポリマー[6]

INCI 名：Acrylates/C10-30 アルキルアクリレートクロスポリマー

製品概要

カーボポール®ULTREZ21 ポリマーを効率的に安定化、およびパーソナルケア用途の様々な特性を懸濁剤、増粘剤を付与するように設計され疎水変性架橋ポリアクリレートポリマーである。必要な任意の混合はせず、ポリマーが、迅速かつ容易に自己ウエットできるように特許技術が組み込まれている。

·迅速な濡れ...

カーボポール ULTREZ21 ポリマーは、カーボポール ULTREZ10 ポリマーと同様に自己濡れ特性を持っている。 0.5%カーボポール ULTREZ21 ポリマーの分散が任意の混合せずに数分以内に自己濡れすることができる。

·高粘効率...

カーボポール ULTREZ21 ポリマーは、カーボポール 934、カーボポール 940 とカーボポール 980 ポリマーのような他のカーボポールポリマー、より効率的肥厚を提供します。最もエマルション式において、同様の粘度を達成するために、カーボポール 21 ULTREZ ポリマーを使用するとき、例えば、約 15%のポリマーの減少が推奨される。

·改善された電解質の許容...

カーボポール ULTREZ21 ポリマーが改善明快になり、ほとんどのカーボポールポリマー、および電解含むシステムにおける高粘度に比べて優れた電気 lyte トレランスを提供する。

·優れた明瞭...

カーボポール ULTREZ21 ポリマーは、毛ゲル、ハンド消毒などのアプリケーションに優れた透明性を提供します。

·スムーズな美的外観...

カーボポール ULTREZ21 ポリマーは、カーボポール 940 と 934 ポリマーで作られたゲルや乳液に似ゲルおよびエマルジョンに非粒状の光沢のある外観を提供します。

·優れた肌が感じる...

カーボポール ULTREZ21 ポリマーは他のカーボポールポリマーよりも少ない粘着性である。

カーボポール®ETD 2050 ポリマー[7)]

CTFA 名：カルボマー

製品概要

カルボポール®ETD2050 ポリマーは、毒物学的に、好ましい共溶媒系で処理"やすい分散"架橋ポリアクリル酸ポリマーである。これは、低濃度での能力と長いフローレオロジーを中断、優れた増粘効率を実現します。カーボポール ETD2050 ポリマーは、カルボポール 941 及び 981 のポリマーと同様の特性を有するが、それは具体的に中和する前に、その低分散粘度のための処理でポンプ、取り扱いが少ない塊を受けやすく、より簡単であり、水に分散液を提供するように設計されている。カーボポール ETD2050 ポリマーの水性分散液は、従って、より高いポリマー固形分で調製が容易である。

カーボポール ETD2050 ポリマーのユニークな分散性能は、それが徐々にまだ、すぐに水和物濡らすことができます。これは乱流混合が分散時に利用できない場合、この種の従来のポリマーの面倒なことができるひとまとめを最大限支援します。

分散と粘液のプロパティ

それは水にカーボポール ETD2050 ポリマーの外観は、中和の前に、カーボポール 941 と 981 ポリマーのそれと大きく異なることに注意することが重要です。カーボポール ETD2050 ポリマーの中和されていない分散が混合していない別々のフェーズに落ち着くことが目に見える凝集粒子が含まれています。これは、重量で 2%未満のポリマーを含有するカーボポール ETD2050 ポリマー分散液の場合に特に言えることである。したがって、中和されていない分散液は分散液を直ちに使用しない場合は、2 重量%のポリマーの最小値を用いて調製することが推奨される。中和の際、これらのゲル粒子はすぐに厚く、その後徐々にカーボポール 941 及び 981 のポリマーの代表的な特性を提供するために拡張する。いくつかの用途では、粘液の外観は、ポリマーの完全水和物として、典型的には 1〜2 時間の期間にわたって徐々に変化させ、その最大厚肉化効率及び透明性を達成する。

増粘効率

カーボポール ETD2050 ポリマーは匹敵する水性系でのパフォーマンス特性を提供カーボポール 941 ポリマーと高い使用レベルでの高い粘度（0.2 から 0.5 パーセント)。

ハイビスワコー104[8)]

医薬部外品原料規格」及び「医薬品添加物規格」に収載されている「カルボキシビニルポリマー」に適合する安全性の高い水溶性高分子化合物です。水、アルコール類、グリコール類との親和性が大きく、これらの溶媒と分散させたり、低濃度の溶液であっても透明性が良く、降伏値の高いチキソトロピックなゲル状の高粘度体を得ることができます。ハイビスワコーは増粘性、分散安定性、耐老化性、耐細菌性の点で、他の天然または合成水溶性ポリマーに比べて優れた性能を有しており、増粘、分散、乳化等の種々の目的に応じられる。

エモリエント剤について [9]

皮膚の表面に滑らかに伸び、皮膚から水分を蒸散させない油溶性の成分を「エモリエント剤」と呼ぶ場合もあり、「天然油脂」「長鎖脂肪酸」、「脂肪酸エステル」、「ラノリン」、「リン脂質」などがあげられる。

シリコーンについて [10]

シリコーンは、酸素とケイ素と有機基からなる有機化合物で、熱や光に強く、柔軟性があり、通気性が高いなど、さまざまな特徴をもっています。とても安全な素材のため、日用品や食品、工業や医療の分野などで幅広く活用されている。
シャンプーやコンディショナーなどのﾍｱｹｱ製品にも配合されているシリコーン。その効果としては、洗髪やすすぎの際に毛髪同士の摩擦を軽減すること、そして、つややしっとり感のような仕上がりの質感をコントロールすることなどが上げられる。

3. 形状の検討

一時染毛剤にはジュル・マスカラ・クレヨン・ロージョン等の様々な形状のものが存在する。文献を元に各種の形状のものを製造し、塗りやすさ、洗いやすさ、二次付着等の評価結果から形状を検討した。

ジェルタイプ

Table1 ジェルタイプの処方

	原料	使用目的	配合量（%）
A	ハイビスワコー104（2%）	乳化安定剤・増粘剤	25.0
B	流動パラフィン	保湿・湿潤剤	3.0
C	ポリビニルピロリドン K90	皮膜形成剤	1.0
D	トリエタノール	乳化剤・保湿剤	0.3
E	エタノール	収れん・清浄・可溶化剤	5.0
F	POE（5）オレイルエーテル	油脂性乳化剤・湿潤剤	0.5
G	メチルパラベン	防腐剤	0.1
H	精製水	基材	To100
I	パール剤	色素	適量

〈方法〉

① E を測り取り A を添加し撹拌した。
② 別ビーカーに A~H の原料を測り取り加熱溶解した。
③ ①に②を加え撹拌し I を加え攪拌した。

〈結果〉

粘度が低く床を汚してしまったがとても洗いやすかった。

クレヨンタイプ

Table2 クレヨンタイプ処方

	原料	使用目的	配合量（%）
A	キサンタンガム	増粘剤・分散安定剤	5.0
B	石ケン素地	清浄剤	15.0
C	ミツロウ	ゲル化剤・親油性増粘剤・結合剤	12.0
D	ラノリン	保湿剤	5.0
E	パール剤	色素	25.0
F	モノオレイン酸ソルビタン	分散剤	1.0
G	キャンデリラロウ特号	艶出し	5.0
	ひまし油	植物油	32.0

〈方法〉

① B、C、D、G、H を測り取りレンジで加熱溶解した。

② 残りの原料を加え攪拌した。

〈結果〉

硬さによって塗りやすい、塗りにくいが変わった。

マスカラタイプ

Table3 マスカラタイプの処方

	原料	使用目的	配合量（%）
A	エタノール	収れん・清浄・可溶化剤	56.0
B	精製水	基材	8.0
C	グリセリン	保湿・湿潤剤	8.0
D	ユカフォーマー205	基材	8.0
E	ヒドロキシプロピルメチルセルロース	ゲル化剤・界面活性剤	2.0
F	1.3BG	保湿剤	4.0
G	黒酸化鉄	色素	5.0

〈方法〉

① Aに E を溶解し、G を加えた。

② Bに残りの原料を測り取った。

③ ①に②を加え撹拌溶解した。

〈結果〉

コームを使用するのでとても塗りやすかったが、1 度のシャンプーで落ちにくかった。

ローションタイプ

Table4 ローションタイプの処方

	原料	使用目的	配合量（%）
A	ハイビスワコー104（2%）	乳化安定剤・増粘剤	10.0
B	グリセリン	保湿・湿潤剤	2.0
C	アニセット KB-100H	皮膜形成剤	3.0
D	エタノール	収れん・清浄・可溶化剤	30.0
E	精製水	基材	50.0
F	パール剤	色素	5.0

〈方法〉

① A、B、E を測り取り撹拌器で撹拌した。

② D に C を測り取り撹拌溶解した。

③ ①に②を撹拌器にかけながら少量ずつ加えた。

④ ③に F を加え撹拌した。

〈結果〉

手は汚れてしまうがとても塗りやすく洗髪も良かった。

形状の検討結果

Table5 形状検討結果表

	ジェルタイプ	クレヨンタイプ	マスカラタイプ	ローションタイプ
塗りやすさ	3	3	5	5
手につかない	2	3	3	2
ダマにならない	2	4	3	4
洗い流しやすさ	5	4	3	5
合計	12	14	14	16

〈考察〉

結果からローションタイプが総合的に優れていた。ローションタイプは他のタイプと比べて塗りやすく、水分が多く含まれているためダマにならない。また、シャンプーをした際には指どおりがよくとても洗い流しやすかった。

この結果からローションタイプをベースに検討していくことにした。

4. 皮膜形成剤の検討１

二次付着の軽減、耐水性の向上を図るため皮膜形成剤の検討を行った。

Table6 皮膜系製剤

	系統	原料名	特徴
A	シリコーン系	KF—9021	高強度皮膜形成
B		KP－550	耐湿性
C	ノニオン系	PVP/VA　W－735	ハードなフィルム
D		PVA－6450	ハードなフィルム
E	ベタイン系	ダイヤフォーマーZ－651	耐湿性
F		RAM レジン 3000	やわらかくよく伸びる
G	アミンオキサイド樹脂	ユカフォーマー301	耐湿性
H	カチオン系	HCP－5	水溶性　コンディショニング効果
I	アニオン系	アニセット KB－100H	耐水性　キープカホールド性

Table7 皮膜系製剤検討処方

	原料名	使用目的	配合量（%）
J	エタノール	基材	20
K	4%ハイビスワコー104	増粘剤	50
L	皮膜形成剤	皮膜形成剤	10
M	パール剤	色剤	20

〈方法〉

① J に L を測り取り、攪拌後 K に添加し攪拌した。
L は A~I を 1 種類ずつ配合した。

② ①に M を加え攪拌した。
これを毛束に塗布し乾かした後、耐水性、二次付着の評価を行った。

皮膜系製剤の検討結果１

Table8 皮膜系製剤検討結果 1

系統	原料名	二次付着	耐水性
シリコーン系	KF—9021	◎	○
	KP－550	○	○
ノニオン系	PVP/VA　W－735	△	△
	PVA－6450	○	△
カチオン系	HCP－5	◎	○
	プラスサイズ L53-D	○	○
ベタイン系	ダイヤフォーマーZ－651	△	△
	RAM レジン 3000	△	△
アミンオキサイド樹脂	ユカフォーマー301	◎	○
アニオン系	アニセット KB－100H	◎	○

二次付着
◎・・・・・二次付着しない
○・・・・・少しする
△・・・・・する

耐水性
◎・・・・・耐水性がある
○・・・・・少しある
△・・・・・ない

〈考察〉
結果から HCP-5、KF9021、KP550、アニセット、ユカフォーマー301 の皮膜系製剤が良い評価を得たので、この 5 種類から配合する皮膜系製剤を決めることにした。

皮膜系製剤の検討 2

皮膜形成剤の検討 1 の結果を元に評価がよかったものを選抜し、組み合わせや比率を変えることにより皮膜強度が上がるのではないかと考え、検討を行った。

皮膜形成剤は HCP-5、KF9021、KP550、アニセット、ユカフォーマー301、を選抜した。それぞれの皮膜形成剤を 3 種類ずつに組み合わせ比率をそれぞれ 5 : 5、6 : 4、7 : 3、8 : 2、9 : 3 の割合のものを製造し、評価した。

Table9 皮膜系製剤の検討 2 処方

	原料名	使用目的	配合量（%）
A	エタノール	基材	20
B	4%ハイビスワコー104	増粘剤	50
C	皮膜形成剤	皮膜形成剤	10
D	パール剤	色剤	20

〈方法〉

① A に C を加え溶解し B に添加した。

② ①に D を加え攪拌した。

これを毛束に塗布し乾かした後、耐水性、二次付着の評価を行った。

なお C は各割合の物を製造した。

皮膜形成剤の検討結果 2

Table10 皮膜形成剤検討結果 2

7：3	KF9021：KP550
	HCP-5：KF9021
	HCP-5：ユカフォーマー301
8：2	KF9021：KP550
	HCP-5：KF9021
	HCP-5：ユカフォーマー301
6：4	KF9021：KP550
	HCP-5：KP550

選抜した皮膜形成剤の組み合わせ、比率の結果は上記のものが良かった。
その中でも最も良い結果だったのは 7 : 3 の KF9021 : KP550、HCP-5 : KP550、HCP-5 : ユカフォーマー301 が最も良い結果となった。
次に 8 : 2 の KF9021 : KP550、HCP-5 : KP550、HCP-5 : ユカフォーマー301 が良かった。
その次に 6:4 の KF9021:KP550、HCP-5 : KP550 が良かった。
その他の物はあまり良い評価が得られなかった。

この 2 種類では目標とする二次付着レスとは言えなかったので、もいう 1 種類皮膜形成剤を配合する事にした。
皮膜形成剤は皮膜形成剤の検討結果 1 を参考に評価が良かったものから選抜し、検討を行った。
その結果 HCP-5 : ユカフォーマー301 : プラスサイズ L53-D この 3 種類を配合した試作品が肉眼で確認できるほど二次付着が軽減した。

〈考察〉
種々検討した結果、皮膜系製剤は HCP-5 : ユカフォーマー301 : プラスサイズ L53-D を配合する事に決定した。

5. 粘度調整

試作品を使用する際に粘度が高い方がと塗りやすいと考え、液体のりの粘度を目標に検討を行った。
粘度を高めるために増粘剤としてキサンタンガム、カーボポール®ULTREZ21、カルボポール®ETD2050、6%ハイビスワコー104 を用いて検討した。

キサンタンガム

粘度を出すためキサンタンガム 4%に対し溶解しやすくする為、グリセリン 10%を加えた。
上記の方法を行ったところ、べたつき、渇きが悪くなったのでグリセリンを 2%に変更した。

Table11 増粘剤　キサンタンガム処方

	原料名	使用目的	配合量（%）	
			処方 1	処方 2
A	HCP-5	皮膜形成剤	3.5	3.5
B	ユカフォーマー301	皮膜形成剤	1.5	1.5
C	プラスサイズ L53-D	皮膜形成剤	1.0	1.0
D	エタノール	基剤	30.0	30.0
E	水	基剤	9.0	9.0
F	グリセリン	基材	10.0	2.0
G	キサンタンガム(4%)	増粘剤	30.0	30.0
H	パール剤	色剤	15.0	15.0

〈方法〉
① D に A を加え溶解し、B を加え溶解し、C を加え溶解した。
② G に F を測り取り攪拌後 E を加え攪拌した。
③ ②に①を加え H を測り取り、攪拌した。

これを毛束に適量塗りつけ乾かした後、塗りやすさ、感触の評価を行った。

〈結果〉
粘度が低く塗っている際に床等に落ちてしまう。
またつきも悪く、毛束を乾かした後べたつきが目立ち、濡れるとヌルついてしまった。

ハイビスワコー104

4%のハイビスワコー104 の検討では 10%配合時の粘度と感触の評価を行った。
比較から粘度、つきが良いがべたつき、くし通りが悪く、パール剤が均一に分散していなかった。

Table12 増粘剤　ハイビスワコー104 処方

	原料名	使用目的	配合量（%）
A	エタノール	基剤	30.0
B	HCP-5	皮膜形成剤	3.5
C	ユカフォーマー301	皮膜形成剤	1.5
D	プラスサイズ L53-D	皮膜形成剤	1.0
E	ハイビスワコー104	増粘剤	10.0
F	水	基剤	47.0
G	グリセリン	保湿剤	2.0
H	パール剤	色剤	5.0

〈方法〉

① A に B を測り取り溶解し、C を加え溶解し、D を加え溶解した。
② E に①を少量ずつ加え攪拌した。
③ ②に F を加え攪拌し G を加えた。
④ ③に H を加え攪拌した。

これを毛束に適量塗りつけ乾かした後、塗りやすさ、感触の評価を行った。

〈結果〉

粘度はキサンタンガムと比較すると床等に落ちないが、目標とする粘度より少し低い程度だった。
つきは良いが、くし通りが悪く少しべたつき、パール剤が均一に分散していなかった。

カーボポール

自己濡れ特性をもつカーボポール®ULTREZ21 と増粘効率を持つカルボポール®ETD2050 の検討を行ったところ、パールの分散、感触、渇きは良いが粘度が低い為、単体での使用はできないと考えた。
そこで、この 2 種類を組み合わせて使用することにした。

Table13 増粘剤　カーボポール処方

	原料名	使用目的	配合量（%）
A	カーボポール®ULTREZ21	増粘剤	0.2
B	カルボポール®ETD2050	増粘剤	1.0
C	水	基剤	55.4
D	10%NaOH	pH 調整	2.4
E	エタノール	基剤	30.0
F	HCP-5	皮膜形成剤	3.5
G	ユカフォーマー301	皮膜形成剤	1.5
H	プラスサイズ L53-D	皮膜形成剤	1.0
I	パール剤	色剤	5.0

〈方法〉

① C に A、B を測り取り、膨潤させ D を加え攪拌した。
② 別ビーカーに F 測り取り E を加え溶解し、G を加え攪拌溶解し、H を加え攪拌溶解した。
③ ②に G を加えた。
④ ③に H を加え攪拌した。

これを毛束に適量塗りつけ乾かした後、塗りやすさ、感触の評価を行った。

〈結果〉

粘度はハイビスワコー104 より低く目標とする粘度より低かったが塗りやすかった。
感触、渇き、パールの分散が良かった。

カーボポール、ハイビスワコー104

カーボポール®ULTREZ21 とカルボポール®ETD2050 だけでは粘度が低かったため 6%ハイビスワコー104 を加えて粘度調整を試みた。

Table14 増粘剤　カーボポール、ハイビスワコー104 処方

	原料名	使用目的	配合量（%）
A	カーボポール®ULTREZ21	増粘剤	0.2
B	カルボポール®ETD2050	増粘剤	1.0
C	水	基剤	72.4
D	10%NaOH	pH 調整	1.3
E	エタノール	基剤	13.0
F	HCP-5	皮膜形成剤	3.5
G	ユカフォーマー301	皮膜形成剤	1.5
H	プラスサイズ L53-D	皮膜形成剤	1.0
I	ハイビスワコー104	増粘剤	0.5
J	パール剤	色剤	5.0

〈方法〉

① C に A、B を測り取り、膨潤させ D を加え攪拌した。
② 別ビーカーに F 測り取り E を加え溶解し、G を加え攪拌溶解し、H を加え攪拌溶解した。
③ I に②にを少量ずつ加え攪拌した。
④ ③に J を加え攪拌した。

これを毛束に適量塗りつけ乾かした後、塗りやすさ、感触の評価を行った。

〈結果〉

塗りやすく、目標とする粘度に近かった。
感触、分散、乾きも良かった。

粘度調整の結果

Table15 粘度調整結果

増粘剤	塗りやすさ	感触
キサンタンガム	×	×
カーボポール®ULTREZ21 カーボポール®ETD 2050	△	◎
6%ハイビスワコー104	○	△
カーボポール®ULTREZ21 カーボポール®ETD 2050 ハイビスワコー104	◎	◎

上記の結果から塗りやすさ、感触がよかったカーボポール®ULTREZ21、カーボポール®ETD 2050、6%ハイビスワコー104 の 3 つを使用することにした。

目標の粘度に近づけるために、増粘剤の配合量を増やすことにした。

Table16 粘度調整処方

	原料名	使用目的	配合量（%）
A	カーボポール®ULTREZ21	増粘剤	0.3
B	カルボポール®ETD2050 ポリマー	増粘剤	0.5
C	水	基剤	62.9
D	10%NaOH	pH 調整	1.7
E	エタノール	基剤	16.0
F	HCP-5	皮膜形成剤	7.4
G	ユカフォーマー301	皮膜形成剤	3.2
H	プラスサイズ L53-D	皮膜形成剤	2.0
I	ハイビスワコー104	増粘剤	0.5
J	パール剤	色剤	5.0

〈方法〉

① Cに A、B を測り取り、膨潤させ D を加え攪拌した。

② 別ビーカーに F 測り取り E を加え溶解し、G を加え攪拌溶解し、H を加え攪拌溶解した。

③ I に②にを少量ずつ加え攪拌した。

④ ③に J を加え攪拌した。

〈結果〉

目標の粘度より高粘度になってしまったが、塗りやすい粘度になったため増粘剤の配合量は表のものに決定した。

〈考察〉

結果からカーボポール®ULTREZ21 を 0.3%、カルボポール®ETD2050 を 0.5%ハイビスワコー104 を 0.5%配合することに決定した。

6. エモリエント剤の検討

柔軟性、クシ通り、ツヤ、手触り等を改善する為に以下の原料を選出し、比較実験を行った。

Table17 エモリエント剤

	原料名	使用目的
A	椿油	柔軟性　潤い
B	ホホバ油	紫外線カット　アンチエイジンク効果
C	アボカド油	柔軟性　浸透性
D	マカデミアンナッツ油	柔軟性
E	ハイオレイックひまわり油	保湿性　枝毛防止
F	オリーブ油	保湿性
G	ローズヒップ油	保湿性　頭皮血行促進
H	ヒマシ油	保湿性　柔軟性
I	馬油	保湿性　浸透性
J	シアバター	保湿性　紫外線防止
K	杏仁油	潤い

Table18 エモリエント剤検討処方

	原料名	使用目的	配合量
L	精製水	基材	49.0
M	カーボポール®ULTREZ21	増粘剤	0.3
N	カーボポール®ETD 2050	増粘剤	0.5
O	10%NaOH	pH 調整	1.7
P	ハイビスワコー104	増粘剤	9.0
Q	HCP-5	皮膜形成剤	7.4
L	ユカフォーマー301	皮膜形成剤	3.2
S	プラスサイズ L53-D	皮膜形成剤	2.0
T	A～K	エモリエント剤	5.0
U	エタノール	基材	16.0
V	コータミン８６ｗ	界面活性剤	1.0
W	パール剤	色剤	5.0

〈方法〉

① L に M と N を測り取り、膨潤させ O を加え攪拌した。

② 別ビーカーに Q を測り取り U を加え攪拌溶解し L、S を加え攪拌溶解した

③ P に②を少量ずつ加えてよく攪拌した。
この時②を少量ずつ加え餅状になってから加え、を繰り返した。②を加える量が多くなると、とろみのあるローション状になった。

④ ①に③を加え攪拌した。

⑤ 別ビーカーに T と V を測り取り、攪拌し④に加えた。
なお T は A～K を各 1 種類ずつ配合し攪拌した。

⑥ ⑤に W を加え攪拌した。
これを毛束に適量塗りつけ乾かした後、感触の評価を行った。

エモリエント剤の検討結果

Table19 エモリエント剤検討結果

原料	べたつき	柔軟性	クシ通り
椿油	○	○	○
ホホバ油	○	○	○
アボカド油	△	△	△
マカデミアンナッツ油	○	△	△
ハイオレイックひまわり油	△	△	△
オリーブ油	○	○	△
ローズヒップ油	○	○	○
ヒマシ油	○	○	○
馬油	○	○	○
シアバター	○	○	△
杏仁油	△	○	△

べたつき・・○べたつきがない　△べたつきが少々ある　×べたつきがある
柔軟性・・・○柔軟せいがある　△多少柔軟性がある　×柔軟せいはない

ローズヒップ油が最も感触が良く、次にホホバ油、馬油、椿油が良いという結果になった。評価の良かったエモシエント剤を実際の処方に配合してみたが、髪がべとつき、二次付着が入れる前より増したため他の配合を検討することにした。

〈考察〉
クシ通り、柔軟性等を改善するためにエモリエント剤の検討を行ったが、少量の配合でもべたつきが目立ってしまうため、エモリエント剤の再検討を行うことにした。

エモリエント剤の検討 2

水溶性のエモリエント剤の中から下記の原料を選抜し、比較実験を行った。

Table20 水溶性エモリエント剤

原料	特徴
Neosolue-Aqua	しっとり感があり、セット性がある。
ハイアクオスターDCS	ダメージ毛の表面状態を改善
どちらも配合	しっとり感があり、ダメージ毛を改善

Table21 エモリエント剤検討 2 処方

	原料名	使用目的	配合量（%）		
A	水	基材	43.20	43.20	42.20
B	カーボポール ULTTRZ21	増粘剤	0.30	0.30	0.30
C	カーボポール ETD2050	増粘剤	0.50	0.50	0.50
D	10%NaOH	pH 調整	1.60	1.60	1.60
E	ハイビスワコー6%	増粘剤	7.00	7.00	7.00
F	エタノール	基材	13.00	13.00	13.00
G	HCP-5	皮膜形成剤	7.40	7.40	7.40
H	ユカフォーマー301	皮膜形成剤	3.20	3.20	3.20
I	プラスサイズ L53-D	皮膜形成剤	2.00	2.00	2.00
N	Neosolue-Aqua	エモリエント剤	1.00	—	1.00
O	ハイアクオスターDCS	エモリエント剤	—	1.00	1.00
P	パール剤	色剤	5.00	5.00	5.00

〈方法〉

① A(30g)に B、C を測り取り、膨潤させ D を加え撹拌した。

② 別ビーカーに G を測り取り、F を加え撹拌溶解し H、I を加え撹拌溶解した。

③ 別ビーカーに E を測り取り、そこに②を少量ずつ加え良く撹拌した。
この時②を少量ずつ加え餅状になってから加え、を繰り返した。②を加える量が多くなると、とろみのあるローション状になった。

④ ③に J、K、L を加え撹拌した。

⑤ 別ビーカーに A10g に M 又は N を撹拌溶解し④に加えた。

⑥ ①に⑤を加え撹拌した。

⑦ ⑥に M を加え撹拌し、P を加え攪拌した。

〈結果〉

Table22 エモリエント剤検討結果 2

Neosolue-Aqua のみ配合	べたつきがあるが二次付着はない。
ハイアクオスターDCS のみ配合	感触は良いが硬い。二次付着はない。
どちらも配合	べたつきがあるが二次付着はない。

この三種類で配合量を変え処方してもべたつきが目立ってしまうため Neosolue-Aqua とハイアクオスターDCS は配合しないことにした。

〈考察〉

エモリエント剤の検討 1 と同様べたつきが目立つためエモリエント剤は配合しないことに決定し、シリコーンの検討を行った。

7. シリコーンの検討

柔軟性、クシ通り、ツヤ等を油剤からではなくシリコーンから改善できないかと考え、シリコーンの検討を行った。

Table23 シリコーン

	原料	特徴
A	KF-54 400CS	ツヤ出し、潤滑剤
B	KF-9030	ツヤ出し
C	BY-11-003	べたつき感がなく、なめらかな滑り感

Table24 シリコーンの検討処方

	原料名	使用目的	配合量
D	精製水	基材	50.0
E	カーボポール®ULTREZ21	増粘剤	0.3
F	カーボポール®ETD 2050	増粘剤	0.5
G	10%NaOH	pH 調整	1.7
H	ハイビスワコー104	増粘剤	9.0
I	HCP-5	皮膜形成剤	7.4
J	ユカフォーマー301	皮膜形成剤	3.2
K	プラスサイズ L53-D	皮膜形成剤	2.0
L	A～D	エモリエント剤	5.0
M	エタノール	基材	16.0
N	パール剤	色剤	5.0

〈方法〉

① D に E と F を測り取り、膨潤させ G を加え撹拌した。

② 別ビーカーに I を測り取り M を加え撹拌溶解し J、K を加え撹拌溶解した

③ H に②を少量ずつ加えてよく撹拌した。
この時②を少量ずつ加え餅状になってから加え、を繰り返した。②を加える量が多くなると、とろみのあるローション状になった。

④ ①に③を加え撹拌した。

⑤ ④に L を加え撹拌した。
なお L は A～D を各 1 種類ずつ配合し撹拌した。

⑥ ⑤に N を加え撹拌した。

シリコーンの検討結果

シリコーン 3 つとも大きな差は感じられなかったが、配合してある試作品と配合していない試作品を比較してみると、シリコーンが配合してあるものの方がツヤ、クシ通りが良い結果が得られた。
そのため、毛髪のツヤだし効果のある KF-54 の配合を決めた。
KF-9030 と BY-11-003 の 2 つを比較すると KF-9030 の方が手触り等の感触が良かったので、サラサラ感とツヤだし効果のある KF-9030 の配合を決めた。

〈考察〉
エモリエント剤ではべたつきが目立ってしまったが、シリコーンではべたつきが見られず毛髪にツヤが感じられクシ通りが改善された。しかし改善しようとしていた、柔軟性が感じられなかったため 1,3BG の配合を決めた。
また、更なるクシ通り向上を考えコンディショニング剤の検討も行うことにした。

8. コンディショニング剤の検討

Table25 コンディショニング剤

	原料	特徴
A	プロモイス WK-HSIG	シリル化ケラチン
B	カチナール HC-200	カチオン化セルロース
C	KM906A	高重合シリコーン乳化物（カチオン系 SAA）
D	KM903	高重合シリコーン乳化物（ノニオン系 SAA）
E	BY22-029	高重合シリコーン乳化物（ノニオン系 SAA）

Table26 コンディショニング剤の検討処方

	原料名	使用目的	配合量
F	精製水	基材	48.4
G	カーボポール®ULTREZ21	増粘剤	0.3
H	カーボポール®ETD 2050	増粘剤	0.5
I	10%NaOH	pH 調整	1.7
J	ハイビスワコー104	増粘剤	9.0
K	HCP-5	皮膜形成剤	7.4
L	ユカフォーマー301	皮膜形成剤	3.2
M	プラスサイズ L53-D	皮膜形成剤	2.0
N	エタノール	基材	16.0
O	KF-9030	ツヤだし・柔軟性	1.5
P	KF-54 400CS	ツヤだし	1.0
Q	1,3BG	柔軟	1.0
R	A～D	コンディショニング剤	3.0
S	パール剤	色剤	5.0

〈方法〉

① Fに G、H を測り取り膨潤させ H を加え撹拌した

② 別ビーカーに K を測り、そこに N を加え撹拌溶解し L、M を加え撹拌溶解した。

③ 別ビーカーに J を測り取り、そこに②を加え良く撹拌した。
この時少量ずつ②を加え餅状になるまでよく撹拌した。

④ ③に O、P、Q を加え撹拌した。

⑤ ①に④を加え撹拌し R を加え撹拌した。
なお R は A～E を各 1 種類ずつ配合し撹拌した。

⑥ ⑤に S を加え撹拌した。

コンディショニング剤の検討結果

Table27 コンディショニング剤の検討結果

原料	ツヤ	柔軟	クシ通り
プロモイス WK-HSIG	○	◎	◎
カチオン化セルロース	○	◎	○
KM906A	○	◎	◎
KM903	◎	◎	◎
BY22-029	◎	◎	◎

〈結果〉

比較、評価を行った結果、KM903、BY22-029 の感触が良かった。

KM903、BY22-029 をそれぞれ使ったどちらの処方も感触にはあまり差はなく感じたが、KM903 の配合を決定した。

〈考察〉

安定性の面を考慮しさらに相性が良いのは KM903 だった為、処方には KM903 を配合することに決定した。

9. 最終処方・容器の検討

Table28 最終処方

	原料名	使用目的	配合量
A	精製水	基材	47.25
B	カーボポール®ULTREZ21	増粘剤	0.3
C	カーボポール®ETD 2050	増粘剤	0.5
D	10%NaOH	pH 調整	1.7
E	ハイビスワコー104	増粘剤	9.0
F	HCP-5	皮膜形成剤	7.4
G	ユカフォーマー301	皮膜形成剤	3.2
H	プラスサイズ L53-D	皮膜形成剤	2.0
I	エタノール	基材	16
J	KF-9030	ツヤだし・柔軟性	1.5
K	KF-54 400CS	ツヤだし	1.0
L	1,3BG	柔軟	1.0
M	KM903	コンディショニング剤	3.0
N	パール剤	色剤	5.0
O	安息香酸 Na	防腐剤	0.1
P	EDTA	防腐剤	0.05
Q	香料	香料	適量

〈方法〉

① A（44.25ｇ）に B、C を測り取り膨潤させ D を加え攪拌した。

② 別ビーカーに F を測り取り I を加え攪拌溶解し G、H を加え攪拌溶解した。

③ 別ビーカーに E を測り取り、②を加えよく攪拌した。この時少量ずつ②を加え餅状になるまでよく攪拌した。

④ ③に J、K、L を加え攪拌した。

⑤ ①に④を加え攪拌し、M を加え攪拌した。

⑥ 別ビーカーに A（3.00ｇ）、O、P を測り取り⑤に加えた。

⑦ ⑥に Q、N を加え攪拌した。

容器の検討

容器の検討では、試作品の粘度を考えチューブタイプのものに決定した。

試作品

試作品使用中

10.　評価

二次付着の評価

〈方法〉

最終処方の試作品から二次付着の測定を行った。

長い髪に試作品と市販品を塗布し約 3～4 時間後に、着用したシャツに付着した二次付着を肉眼と色差計で測定した。

色差計は白い部分を基準値とし、⊿E 値が小さいほど白い部分との色の差がないことを表している。

〈二次付着結果〉

Table29 色差計結果　　⊿E 値

市販品	試作品
5.96	1.63

二次付着

上記の結果は色差計で 3 回測定し、その平均値をあらわした表である。

図内の黒丸が市販品であり赤丸が試作品である。

二次付着では、肉眼で確認できるほど市販品と試作品の二次付着の差が明らかである結果だった。

市販品はシャツに付着しているのがはっきりと分かったが試作品の方は微かに付着しているのが確認できる程度だった。

色差計の測定では、市販品が⊿E 値 5.96 に対し試作品は⊿E 値 1.63 と、市販品より付着が少ない結果だった。

耐水性の評価

〈方法〉

最終処方の試作品から耐水性（二次付着）の測定を行った。
二次付着の評価同様に、長い髪に試作品と市販品を塗布し霧吹きで 3 プッシュした後約 3 ～4 時間後に、着用したシャツに付着した耐水性（二次付着）を肉眼と色差計で測定した。
色差計は白い部分を基準値とし、⊿E 値が小さいほど白い部分との色の差がないことを表している。

〈耐水性の結果〉

Table29 色差計結果　⊿E 値

市販品	試作品
10.77	5.16

耐水性

上記の結果は色差計で 3 回測定し、その平均値をあらわした表である。
図内の黒丸が市販品であり赤丸が試作品である。

耐水性では、二次付着同様肉眼で確認できるほど市販品と試作品の耐水性（二次付着）の差が分かる結果だった。
市販品と試作品共に付着しているが市販品のほうが付着が少ないのが確認できた。
色差計の測定では、市販品が⊿E 値 10.77 に対し試作品は⊿E 値 5.16 と、二次付着の測定の倍の数値になったが、市販品より付着が少ない結果となった。

〈考察〉

二次付着、耐水性共に肉眼で確認できるほど市販品と試作品の違いが分かった。
色差計で確認してみると市販品は試作品の約倍の数値になっていたため、市販品よりも二次付着が軽減され、耐水性が向上していることが確認できた。

アンケート調査

最終処方の試作品を約 40 名の 20 代〜70 代の方を対象に使用してもらい、アンケートを実施した。

〈方法〉

アンケート内容

1　塗りやすさはどうでしたか？

2　感触はどうでしたか？

3　二次付着はどうでしたか？

4　発色はどうでしたか？

5　1 度のシャンプーで洗い流すことができましたか？

6　取扱説明書はわかりやすかったですか？

7　このようなタイプの一時染毛剤を今後も使用したいと思いますか？

この 7 項目でアンケート調査を行った。

〈結果〉

Table30 アンケート結果　（人）

	良い（付く）	どちらでもない（少し付く）	悪い（付かない）
1	30	5	0
2	11	16	6
3	0	13	21
4	23	8	3
5	33	−	1
6	34	−	1
7	30	−	3

全体的に塗りやすく衣類に付くなどの二次付着がないという意見が多かった。

また年齢が高い方々からは白髪が隠せ、趣味等の行事に使用できて良いという意見があり、高評価を得た。

11.　まとめ

皮膜系製剤を 3 種類配合することで市販品より二次付着が軽減され､耐水性が向上された。
また、ヘアスプレーを使用すると更なる二次付着の軽減、耐水性の向上がみられた。
市販品を使用したときの手グシが通らない等の髪の髪のキシミ、絡まりはシリコーンと保湿剤計 4 種類を配合することで、感触が向上した。
形状を高粘度のクリーム状にしたことで、床等を汚すことなく塗りやすい試作品を完成することができた。
アンケートの結果より年齢に関係なく幅広い年代に高評価を得ることができた。
本研究の目的であった、二次付着の軽減、耐水性の向上、きしみ等の感触向上、塗りやすい試作品を開発することが出来た。

12. 使用原料

Table31 使用原料

原料	会社名	表示名所
ハイビスワコー104	和光純薬工業株式会社	カルボキシホポリマー
流動パラフィン	和光株式会社	流動パラフィン
ポリビニルピロリドン K90	和光純薬工業株式会社	PVP
トリエタノールアミン	高級アルコール工業株式会社	TEA
エタノール	シグマアルドリッチジャパン株式会社	エタノール
POE（5）オレイルエーテル	花王株式会社	セトレス－5
メチルパラベン	和光純薬工業株式会社	メチルパラベン
パール剤	Engelherd Corporation	パール剤
キサンタンガム	三唱株式会社	ケルトロース CG-SFT
石ケン素地	日本油脂株式会社	石ケン素地
ミツロウ	和光純薬工業株式会社	ミツロウ

ラノリン	小堺製薬株式会社	精製ラノリン
モノオレイン酸ソルビタン	花王株式会社	オレイン酸ソルビタン
キャンデリラロウ特号	セラリカ株式会社	精製キャンデリラワックス特号
グリセリン	和光純薬工業株式会社	グリセリン
ユカフォーマー205	三菱化学株式会社	(メタクリロイルオキシエチルカルボキシベタイン/メタクリル酸アルキル)コポリマー
ヒドロキシプロピルメチルセルロース	信越化学工業株式会社	ヒドロキシプロピルセルロース
1.3BG	協和発酵ケミカル株式会社	BG
KF—9021	信越シリコーン株式会社	トリメチルシロキシ酸シクロペンタシロキサン
KP－550	信越シリコーン株式会社	（アクリル酸アルキル/ジメチコン）コポリマーイソドデカン
ダイヤフォーマーZ－651	三菱化学株式会社	アクリルレーツ/アクリル酸ラウレル/アクリル酸エステル/メタウリル酸/エチルアミン/オキシドコポリマー
RAM レジン 3000	三菱化学株式会社	(メタクリル酸エチルベタイン/アクリルレーツ)コポリマー

ユカフォーマー301	三菱化学株式会社	(メタクリロイルオキシエチルカルボキシベタイン/メタクリル酸アルキル)コポリマー
アニセット KB－100H	大阪有機化学株式会社	KB100H
HCP-5	大阪有機化学工業株式会社	ポリクオタニュウム 5
ユカフォーマー301	三菱化学株式会社	(メタクリロイルオキシエチルカルボキシベタイン/メタクリル酸アルキル)コポリマー
プラスサイズ L53-D	互応化学株式会社	Plascize L-53DCV
カーボポール®ULTREZ21	日光ケミカルズ株式会社	アクリル/アクリル酸(C10－30)クロスポリマー
カルボポール®ETD2050 ポリマー	日光ケミカルズ株式会社	カルボマー
10%NaOH	和光純薬株式会社	NaOH
椿油	今村製油所	椿油
ホホバ油	日光ケミカルズ株式会社	ホホバ種子油
精製アボカド油	日光ケミカルズ株式会社	アボカド油
マカデミアンナッツ油	日光ケミカルズ株式会社	マカデミアンナッツ油
ハイオレイックひまわり油	太陽油脂株式会社	ヒマワリ油
オリーブ油	日光ケミカルズ株式会社	オリーブ油

ローズヒップ油	日光ケミカルズ株式会社	ローズヒップ油
ヒマシ油	関東科学株式会社	ヒマシ油
精製馬油	横関油脂工業株式会社	馬油
シアバター	高級アルコール株式会社	シア油
杏仁油	日光ケミカルズ株式会社	パーシック油
コータミン８６w	日光ケミカルズ株式会社	ステアルトリモニウムクロリド
Neosolue-Aqua	日本精化株式会社	（エイコサン二酸/テトラデカン二酸）ポリグリセリル-10 エステルズ
ハイアクオスターDCS	高級アルコール工業株式会社	コハク酸ビスエトキシジグリコール
KF-54 400CS	信越化学工業株式会社	ジフェニルジメチコン
KF-9030	信越化学工業株式会社	ジメチコン
BY-11-003	東レ・ダウコーニング株式会社	ジメチコン・シクロペンタシロキサン
プロモイス WK-HSIG	株式会社成和化成株式会社	(ジヒドロキシメチルシリルプロポキシ)ヒドロキシプロピル加水分解ケラチン
カチオン化セルロース	花王株式会社	ポリクオタニュウム 10

KM906A	信越化学工業株式会社	ジメチコン
KM903	信越化学工業株式会社	ジメチコン
BY22-029	東レ・ダウコーニング株式会社	ジメチコン
安息香酸 Na	和光純薬株式会社	安息香酸
EDTA	和光純薬株式会社	EDTA-2Na

13.　参考文献

1）光井武夫編　「新化粧品学」　南山堂（2001）

2) 新井泰祐　「最新ヘアカラー技術　特許にみる開発動向」フレグランスジャーナル（2004）

3）http://effe.or.jp/cgi-bin/words/cosme_seach.cgi?act=category_seach&seach_keyword =%94%E7%96%8C%8C%60%90%AC%8D%DC

4）新化粧品学　光井武夫編

5）www.sansho.co.jp/industrial/zn-list.html

6）http://www.lubrizol.com

7）http://www.lubrizol.com

8）http://www.wako-chem.co.jp/kaseihin/hiviswako/

9）http://www.jcia.org/n/pub/info/b/01-2/

10）http://www.jcia.org/n/pub/info/b/01-2/